

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-093538

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 11-271600

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.09.1999

(72)Inventor : MATSUNO MASANORI
MORITA YOSHIKAZU
SAITO MINORU
TAKAHASHI TAKESHI
YATSUGAMI YUICHI**(54) STAINLESS STEEL CRYOGENIC FUEL CELL SEPARATOR****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a separator for a cryogenic fuel cell with improved acid-proof and conductive properties, by inserting acid-proof coating to form conductive coating on stainless steel substrate surface.

SOLUTION: The separator for a cryogenic fuel cell is based on stainless steel, the acid-proof coating selected from group consisting of Ta, Zr, Ni, Ti, Ni-Cr alloy is formed on substrate surface, and the conductive coating selected from group consisting of Au, Pt, Pd, is formed on the acid-proof coating. Since the conductive coating is provided by inserting the acid-proof coating even if the conductive coating is thinner, elution of metal ion from the stainless steel substrate is prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The separator for the low temperature form fuel cells made from stainless steel with which stainless steel is used as a base material, the acid-proof coat chosen from Ta, Zr, Nb, Ti, and a nickel-Cr alloy is formed in a base material front face, and the conductive coat chosen from Au, Pt, and Pd is formed on this acid-proof coat.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the separator made from stainless steel of the fuel cell which works at low temperature including a polymer electrolyte fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] Also in the fuel cell, the fuel cell of a solid-state macromolecule mold is equipped with the advantage which can operate at the temperature of 100 degrees C or less, and is started for a short time. Moreover, since each part material consists of a solid-state, structure is easy, a maintenance is easy and it can apply also to the application put to vibration or an impact. Furthermore, since power density was high, it was suitable for the miniaturization, and it has the advantages, like fuel efficiency is high and the noise is small. From these advantages, the application as an object for electric vehicle loading is examined. If the fuel cell which can take out mileage equivalent to a gasoline automobile can be carried in an automobile, there will almost be no generating of NOx and SOx and it will become a very clean source of power to an environment that generating of CO2 is halved etc. A polymer electrolyte fuel cell uses that the solid-state macromolecule resin film which has a proton exchange group in a molecule functions as a proton conductivity electrolyte, and has the structure of passing fuel gas, such as hydrogen, to the 1 side of a solid-state poly membrane, and passing oxidizing gases, such as air, to the side a sink and else like the fuel cell of other formats.

[0003] As shown in drawing 1, the air electrode 2 and a hydrogen electrode 3 are joined to both sides, and the solid-state poly membrane 1 is making the separator 5 specifically counter through a gasket 4, respectively. The air supply opening 6 and the air exhaust port 7 are formed in the separator 5 by the side of the air electrode 2, and the hydrogen feed hopper 8 and the hydrogen exhaust port 9 are formed in the separator 5 by the side of a hydrogen electrode 3. Two or more slots 10 which extend in the flow direction of Hydrogen g and oxygen, or Air o are formed in the separator 5 for the flow of Hydrogen g and oxygen, or Air o, and homogeneity distribution. Moreover, since there is generation of heat at the time of a generation of electrical energy, after making the interior of a separator 5 circulate through the cooling water w sent in from the water supply opening 11, the water-cooled device made to discharge from an exhaust port 12 is made to build in a separator 5.

[0004] The hydrogen g sent into the gap of a hydrogen electrode 3 and a separator 5 serves as a proton which emitted the electron from the hydrogen feed hopper 8, the solid-state poly membrane 1 is penetrated, an electron is received by the air electrode 2 side, and it burns with the oxygen or Air o which passes through the gap of the air electrode 2 and a separator 5. Then, power can be taken out, when taking out a current from each separators 5 and 5 in contact with the air electrode 2 and a hydrogen electrode 3 and connecting a load. a fuel cell -- the amount of generations of electrical energy per one cel -- **** -- it is small. Then, electric energy in which drawing is possible is enlarged by making into one unit the solid-state poly membrane inserted with separators 5 and 5, as shown in drawing 1 (b), and carrying out the laminating of two or more cels. With the structure which carried out the laminating of many cels, the contact resistance of the air electrode 2 and a hydrogen electrode 3, and each separators 5 and 5 has

big effect on generating efficiency. In order to raise generating efficiency, conductivity is good, the low separator of contact resistance with the air electrode 2 and a hydrogen electrode 3 is required, and the separator of graphite is used like the phosphoric acid fuel cell.

[0005] The separator of graphite starts a graphite block in a predetermined configuration, and forms various kinds of holes and slots by cutting. Therefore, the cost of materials and a conversion cost are high, and while skyrocketing the price of a fuel cell as a whole, it is the cause of reducing productivity. And a possibility of damaging with the separator which was able to be done with the graphite weak in quality of the material if vibration and an impact are added is large. Then, making a separator from a metal plate by press working of sheet metal, punching processing, etc. is proposed by JP,8-180883,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The air electrode 2 side which oxygen or Air o passes has acidity in the acid ambient atmosphere of pH 2-3. The metallic material with which are satisfied of the property which bears such a strong acid nature ambient atmosphere, and is moreover required of a separator is not put in practical use an old place. For example, acid-proof ingredients, such as stainless steel, can be considered as a metallic material which bears strong acid, and the separator with which this invention person etc. used stainless steel for the base material is introduced by JP,11-121018,A. Although stainless steel presents acid resistance by the firm passive state coat formed in the front face, by the passive state coat, surface electrical resistance and contact resistance become high, a lot of Joule's heat occurs in a contact part, and it serves as big heat loss, and reduces the generating efficiency of a fuel cell. Moreover, in a fuel cell ambient atmosphere, a metal ion is eluted a little from a stainless steel front face. If the eluted metal ion invades into a poly membrane, the transportation efficiency of a proton will be reduced. The generating efficiency of a fuel cell falls also by this.

[0007] When performing thick-film plating, such as Au, Pt, Pd, etc. excellent in acid resistance, to stainless steel, the elution of a metal ion is controlled. Plating layers, such as Au, Pt, and Pd, are effective also when lowering contact resistance. However, in order that thick-film plating may consume Au, expensive Pt, expensive Pd, etc. so much and may raise the cost of a separator, it cannot say it as a practical solution. If plating thickness, such as Au, Pt, and Pd, is only made thin in order to control a cost rise, the inclination which the elution of a metal ion is not fully controlled and contact resistance increases by partial exfoliation of a plating layer will be seen.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Even if this invention makes thin conductive coats, such as Au, expensive Pt, expensive Pd, etc., by making the coat which presents the acid resistance which was excellent in the fuel cell ambient atmosphere on the assumption that conductive coats, such as elution control of a metal ion, and Au, Pt, Pd effective in the fall of contact resistance, were given placed between interfaces with stainless steel, the elution of a metal ion is controlled and it aims at contact resistance offering the low separator for low temperature form fuel cells. In order that the separator for low temperature form fuel cells of this invention may attain the purpose, it uses stainless steel as a base material, and is characterized by forming in a base material front face the acid-proof coat chosen from Ta, Zr, Nb, Ti, and a nickel-Cr alloy, and forming the conductive coat chosen from Au, Pt, and Pd on this acid-proof coat.

[0009]

[Function] The stainless steel plate has received thermal processing of hot rolling etc. in the manufacture process, and the oxide layer (scale layer) is formed in the steel plate front face. Directly under the scale layer, Cr lack layer which has a bad influence on acid resistance has arisen. Especially, in the stainless steel plate to which heat treatment of annealing etc. was performed, since Cr diffusion to a scale layer from steel materials is advancing, the effect of Cr lack layer becomes large. An oxide layer makes the Joule's heat which originated in contact resistance where the laminating of the separator made from a stainless steel plate is carried out increase, the surface layer which deteriorated promotes the elution of a metal ion, and all have a bad influence on the generating efficiency of a fuel cell.

[0010] The increment in contact resistance and the elution of a metal ion can be controlled by

giving conductive coats, such as Au, Pt, and Pd, to a stainless steel front face. However, when preparing conductive coats, such as Au, Pt, and Pd, in a stainless steel front face directly, as mentioned above, the conductive coat of a thick film is needed. Then, even if it makes thin thickness of conductive coats, such as Au, Pt, and Pd, acid-proof coats, such as Ta, Zr, Nb, Ti, and a nickel-Cr alloy, are made to intervene between a stainless steel front face and conductive coats, such as Au, Pt, and Pd, in this invention, so that sufficient low contact resistance and the metal ion elution prevention effectiveness may be secured.

[0011] Ta, Zr, Nb and Ti which are used as an acid-proof coat, and a nickel-Cr alloy present the acid resistance which was excellent in each also in the severe corrosion ambient atmosphere, and act effectively as a barrier layer which protects a stainless steel base material. When making this acid-proof coat intervene, even if it makes thin conductive coats, such as Au, Pt, Pd, etc. which are formed on it, there is no elution of a metal ion, and it becomes the stainless steel plate of low contact resistance required of the separator for fuel cells.

[0012]

[Embodiment of the Invention] It is required to be equal to the corrosion by the acid of an oxidizing quality and a non-oxidizing atmosphere as stainless steel used as a base material, and stainless steel, such as austenite, a two phase system, and a ferrite system, is used. A thing with the presentation which has 14 - 35% of the weight of Cr concentration and 5 - 60% of the weight of nickel concentration, for example, contains C:0.008 - 0.2 % of the weight, Si:0.05-5.0 % of the weight, Mn:0.1-5.0 % of the weight, nickel:5.0-60 % of the weight, and Cr:14-35 % of the weight as austenitic stainless steel is used. A thing with the presentation which has 17 - 35% of the weight of Cr concentration and 2 - 60% of the weight of nickel concentration, for example, contains C:0.008 - 0.2 % of the weight, Si:0.05-5.0 % of the weight, Mn:0.1-5.0 % of the weight, nickel:2.0-60 % of the weight, and Cr:17-35 % of the weight as two phase system stainless steel is used. A thing with the presentation which has 20 - 35% of the weight of Cr concentration, for example, contains C:0.001 - 0.3 % of the weight, Si:0.02-5.0 % of the weight, Mn:0.5-5.0 % of the weight, and Cr:20-35 % of the weight as ferritic stainless steel is used.

[0013] In order to raise the acid resistance of a base material further, one sort, such as Mo, Cu, and N, or two sorts or more may be added. That is, in the fuel cell to which raise the current value per unit area, and power density is made to increase, the stainless steel base material which was more excellent in acid resistance is needed from pH falling. Then, acid resistance is improved by adding Mo:0.2-7 % of the weight, Cu:0.1-5 % of the weight, and N:0.02 - 0.5% of the weight of one sort, or two sorts or more. Moreover, depending on the case, addition of Ti, little Nb, little Zr, etc. can also raise acid resistance.

[0014] It is desirable to pretreat a stainless steel plate in advance of formation of an acid-proof coat, and to remove a surface deterioration layer and an oxide film. As pretreatment which removes a surface deterioration layer and an oxide film, pickling is in a typical thing. Although, as for acid-washing conditions, proper conditions change with steel types, since acid washing of stainless steel advances by the dissolution of the base which is directly under a scale, the acid which added the oxidizer is used. FUTSU nitric-acid acid washing which used the mixed acid of a nitric acid and fluoric acid is widely adopted as acid-washing processing liquid from the ability to process in a short time, and it is suitable also in this invention. acid-washing processing conditions -- for example, a "stainless steel handbook" -- the conditions indicated by the 1133rd edition [3rd] (edited by Japan Stainless Steel Association) page are adopted. That is, a processing liquid presentation is 5 - 20% of 1 - 5% + nitric acids of fluoric acid, and the range of 60 degrees C is suitable for processing temperature from ordinary temperature. Moreover, as an acid-washing method, dip coating is simple and effective. The scale and Cr lack layer adhering to a stainless steel front face are removed by FUTSU nitric-acid acid washing, and a uniform and thin oxide film is formed in a stainless steel front face. Acid resistance improves by formation of a thin oxide film, and contact resistance also becomes small as compared with acid-washing before.

[0015] Acid-proof coats, such as Ta, Zr, Nb, Ti, and a nickel-Cr alloy, are prepared in the pretreated stainless steel by the plating which used CVD methods, such as PVD, such as sputtering and ion plating, and Heat CVD, plasma CVD, electroplating, and an organic solvent

solution. For example, by the sputtering method, the cation generated by carrying out glow discharge of the inert gas maintained in pressure of 0.1–10Pa is made to collide with a target (cathode), and a coat is formed by making the atom flipped off from the target deposit on a stainless steel substrate. By the ion plating method, the charge of vacuum evaporation material is evaporated by the exposure of the electron beam accelerated by several kV or more, and the adhesion of a stainless steel substrate and a vacuum evaporation coat is raised by ionizing an evaporation particle. Especially acid-proof coats, such as Ta, Zr, Nb, Ti, and a nickel-Cr alloy, are excellent in acid resistance, and can fully bear also in the low pH environment where the separator of a fuel cell is put. Therefore, the dissolution of stainless steel is prevented by covering a stainless steel plate front face with acid-proof coats, such as Ta, Zr, Nb, Ti, and a nickel-Cr alloy. The thickness of acid-proof coats, such as Ta, Zr, Nb and Ti effective in acid-proof reservation, and a nickel-Cr alloy, is completely set as wrap extent in a stainless steel front face, and its 0.1 micrometers or more are desirable.

[0016] After forming an acid-proof coat, conductive coats, such as Au, Pt, and Pd, are formed by CVD methods, such as PVD, such as sputtering and ion plating, Heat CVD, and plasma CVD, electroplating, etc. For example, rare gas ion, such as Ar, is made to collide to targets, such as Au, Pt, and Pd, a metal atom is calculated from a target, and it is made to deposit in sputtering on the stainless steel substrate which the acid-proof ingredient covered. There is no constraint that especially sputtering conditions are noble metals, and the usual conditions are adopted. However, since Au, Pt, Pd, etc. are used for a target, it is desirable to shorten distance from a target to a stainless steel substrate as much as possible, and to gather deposit efficiency. When carrying out Au plating with electroplating, for example, a gold cyanide potassium bath is used. When carrying out Pt plating with electroplating, plating baths, such as a dinitro diamine platinum-salts bath and a tetra-nitroglycerine platinic acid potassium salt bath, are used. Use effectiveness is well suitable for a dinitro diamine platinum-salts bath. Pd metal is $1/2 - 1/3$ of Au, and since Pd plating presents the electric contact resistance and corrosion resistance which are moreover equal to Au, when cost reduction is taken into consideration, it is effective plating. Plating metals, such as Au, Pt, and Pd, have good conductivity, and since it excels also in acid resistance, they maintain sufficient low contact resistance by very thin thickness also in the low pH environment where the separator of a fuel cell is put. Here, since the elution of the metal ion from a stainless steel plate is prevented by the acid-proof coat, if the conductive coat has the function to reduce contact resistance chiefly, it is enough. Therefore, unlike the case where coats, such as Au, Pt, and Pd, are formed directly, a conductive coat is made to a stainless steel plate thinly (specifically 0.1 micrometers or less) enough, consumption, such as Au, expensive Pt, expensive Pd, etc., is lessened, and the rise of cost is suppressed. Furthermore, even if it forms a conductive coat in island shape, the fall of the contact resistance required of the separator for fuel cells is achieved.

[0017] As for a conductive coat, it is desirable to follow an acid-proof coat and to form. For example, when changing to sputtering using the target for conductive coat formation after inserting a stainless steel plate in the vacuum chamber of the sputtering system which set the target for acid-proof coat formation, and the target for conductive coat formation and carrying out predetermined time continuation of the sputtering using the target for acid-proof coat formation, an acid-proof coat and a conductive coat are formed continuously. Thus, when forming an acid-proof coat and a conductive coat by the same vacuum chamber, as well as the advantageous thing process-wise and in cost, it is suppressed from the ability to process without breaking a vacuum that an oxide film generates on the front face of an acid-proof coat, and the adhesion of the conductive coat to an acid-proof coat improves from it. Consequently, the stainless steel plate for separators excellent also in workability is obtained.

[0018]

[Example] As a stainless steel base material, it is SUS316L. BA finishing material (C:0.02 % of the weight, Si:0.56 % of the weight, Mn:1.7 % of the weight, nickel:12.9 % of the weight, Cr:17.3 % of the weight, Mo:2.4 % of the weight, Cu:0.09 % of the weight) was used. The stainless steel plate was degreased and acid washing immersed in a HCl water solution for 2 seconds 10% was performed. Subsequently, the stainless steel plate after acid washing was inserted in the vacuum chamber

which has arranged Ta as a target. The sink and the main valve were adjusted for Ar gas by flow rate 300sccm, and the ambient pressure of a vacuum chamber was maintained to the 6×10^{-2} Pa degree of vacuum. Subsequently, after continuing the cathode sputtering for 10 minutes and removing the oxide film on the front face of stainless steel, it changed to anode sputtering and sputtering of the Ta substrate was carried out for 5 minutes. Consequently, Ta coat of 1 micrometer of thickness was formed on the surface of the stainless steel plate. After forming Ta coat, the target in a vacuum chamber was changed to Au, and Au plating layer of 0.03 micrometers of thickness was prepared on Ta coat.

[0019] The piece of a stainless steel plate blank test in which Ta coat and Au coat were formed was started, and the acid-proof trial and the contact resistance trial were presented. It examined similarly about the stainless steel plate in which only the pure stainless steel plate, the stainless steel plate in which only Ta coat was formed, and Au coat were formed, for the comparison. In the acid-proof trial, it was immersed in 90 degrees C of bath temperature, and the sulfuric-acid water solution of pH2 for 168 hours, and the corrosion weight loss of the piece of a weight change blank test before and behind immersion was measured. In the contact resistance trial, carbon-electrode material was contacted to the test piece by 10kg/cm² of loads, and the contact resistance between both was measured.

[0020] As the results of an investigation of Table 1 saw, in the base material (test numbers 2 and 3) with Ta coat, corrosion weight loss was zero substantially. On the other hand, in the pure stainless steel base material (test number 1), the metal ion was eluted, and the elution of a metal ion was detected, also when only Au coat was formed (test number 4). However, in the base material (test number 2) which prepared only Ta coat, contact resistance was high, and when a large number were piled up as a separator for fuel cells, it was expected that loss by the Joule's heat becomes large. On the other hand, when Ta coat and Au coat are formed (test number 3), contact resistance has fallen sharply, and it turned out that the demand characteristics as a separator for fuel cells are fully satisfied. And even if Au coat formed through Ta coat had the good adhesion over a stainless steel base material and it processed the stainless steel plate into the separator configuration by punching, bending, etc., Ta coat and Au coat did not exfoliate from a stainless steel base material. Therefore, also in the separator after shaping, the outstanding low contact resistance and the acid resistance which are shown in Table 1 were maintained.

[0021]

表 1 : 皮膜構成が接触抵抗及び腐食減量に及ぼす影響

試験番号	ステンレス鋼基材	Ta皮膜 μm	Au皮膜 μm	接触抵抗 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	腐食減量 g/m^2
1	SUS316L	—	—	136	0.119
2		1	—	256	0
3		1	0.03	3.06	0
4		—	0.03	3.01	0.020

腐食減量は、pH2の希硫酸溶液に168時間浸漬した後の値で示す。

[0022]

[Effect of the Invention] As explained above, since the separator of this invention forms the conductive coat in the stainless steel plate used as a base material through an acid-proof coat, even when put to the strong acid nature ambient atmosphere of a fuel cell, it does not have the elution of a metal ion, and is holding down the contact resistance which caused loss by joule generation of heat to the sufficiently low value. Therefore, when using it as a separator with the structure which carried out the laminating of many cels for low temperature form fuel cells, while corrosion shows little outstanding endurance also in a strong acid nature ambient atmosphere, the transportation degradation of heat loss or a proton which tends to be generated when the laminating of many cels is carried out is controlled, and a fuel cell with high generating efficiency is obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-93538

(P 2 0 0 1 - 9 3 5 3 8 A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001. 4. 6)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 8/02		H01M 8/02	B 5H026
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-271600	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成11年9月27日 (1999. 9. 27)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72) 発明者	松野 雅典 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式 会社技術研究所内
		(74) 代理人	100092392 弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステンレス鋼製低温型燃料電池用セパレータ

(57) 【要約】

【目的】 耐酸性皮膜を介して導電性皮膜をステンレス鋼板基材表面に形成することにより、耐酸性及び導電性を改善した低温型燃料電池用セパレータを得る。

【構成】 この低温型燃料電池用セパレータは、ステンレス鋼を基材とし、基材表面にTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金から選ばれた耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の上にAu, Pt, Pdから選ばれた導電性皮膜が形成されている。

【効果】 耐酸性皮膜を介して導電性皮膜を設けているので、導電性皮膜を薄くしてもステンレス鋼板基材から金属イオンが溶出することが防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ステンレス鋼を基材とし、基材表面に T a, Z r, N b, T i, N i - C r 合金から選ばれた耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の上に A u, P t, P d から選ばれた導電性皮膜が形成されているステンレス鋼製低温型燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池を始めとする低温で稼動する燃料電池のステンレス鋼製セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池のなかでも、固体高分子型の燃料電池は、100℃以下の温度で動作可能であり、短時間で起動する長所を備えている。また、各部材が固体からなるため、構造が簡単でメンテナンスが容易であり、振動や衝撃に曝される用途にも適用できる。更に、出力密度が高いため小型化に適し、燃料効率がよく、騒音が小さい等の長所を備えている。これらの長所から、電気自動車搭載用としての用途が検討されている。ガソリン自動車と同等の走行距離を出せる燃料電池を自動車に搭載できると、NO_x、SO_xの発生がほとんどなく、CO₂の発生が半減する等、環境に対して非常にクリーンな動力源になる。固体高分子型燃料電池は、分子中にプロトン交換基をもつ固体高分子樹脂膜がプロトン伝導性電解質として機能することを利用したものであり、他の形式の燃料電池と同様に固体高分子膜の一侧に水素等の燃料ガスを流し、他側に空気等の酸化性ガスを流す構造になっている。

【0003】 具体的には、固体高分子膜 1 は、図 1 に示すように両側に空気電極 2 及び水素電極 3 が接合され、それぞれガスケット 4 を介してセパレータ 5 を対向させている。空気電極 2 側のセパレータ 5 には空気供給口 6、空気排出口 7 が形成され、水素電極 3 側のセパレータ 5 には水素供給口 8、水素排出口 9 が形成されている。セパレータ 5 には、水素 g 及び酸素又は空気 o の導通及び均一分配のため、水素 g 及び酸素又は空気 o の流動方向に延びる複数の溝 10 が形成されている。また、発電時に発熱があるため、給水口 11 から送り込んだ冷却水 w をセパレータ 5 の内部に循環させた後、排水口 12 から排出させる水冷機構をセパレータ 5 に内蔵させている。

【0004】 水素供給口 8 から水素電極 3 とセパレータ 5 との間隙に送り込まれた水素 g は、電子を放出したプロトンとなって固体高分子膜 1 を透過し、空気電極 2 側で電子を受け、空気電極 2 とセパレータ 5 との間隙を通過する酸素又は空気 o によって燃焼する。そこで、空気電極 2 及び水素電極 3 に接触する各セパレータ 5、5 から電流を取り出し、負荷を接続するとき、電力を取り出すことができる。燃料電池は、1セル当りの発電量が極

く僅かである。そこで、図 1 (b) に示すようにセパレータ 5、5 で挟まれた固体高分子膜を 1 単位とし、複数のセルを積層することによって取出し可能な電力量を大きくしている。多数のセルを積層した構造では、空気電極 2 及び水素電極 3 と各セパレータ 5、5 との接触抵抗が発電効率に大きな影響を及ぼす。発電効率を向上させるためには、導電性が良好で、空気電極 2 及び水素電極 3 との接触抵抗の低いセパレータが要求され、リン酸型燃料電池と同様に黒鉛質のセパレータが使用されている。

【0005】 黒鉛質のセパレータは、黒鉛ブロックを所定形状に切り出し、切削加工によって各種の孔や溝を形成している。そのため、材料費や加工費が高く、全体として燃料電池の価格を高騰させると共に、生産性を低下させる原因になっている。しかも、材質的に脆い黒鉛でできたセパレータでは、振動や衝撃が加えられると破損する虞れが大きい。そこで、プレス加工やパンチング加工等によって金属板からセパレータを作ることが特開平 8-180883 号公報で提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 酸素又は空気 o が通過する空気電極 2 側は、酸性度が pH 2~3 の酸性雰囲気にある。このような強酸性雰囲気に耐え、しかもセパレータに要求される特性を満足する金属材料は、これまでのところ実用化されていない。たとえば、強酸に耐える金属材料としてステンレス鋼等の耐酸性材料が考えられ、本発明者等もステンレス鋼を基材に使用したセパレータを特開平 11-121018 号公報で紹介している。ステンレス鋼は、表面に形成した強固な不動態皮膜によって耐酸性を呈するものであるが、不動態皮膜によって表面抵抗や接触抵抗が高くなり、接触部分で多量のジュール熱が発生し、大きな熱損失となり、燃料電池の発電効率を低下させる。また、燃料電池雰囲気ではステンレス鋼表面から金属イオンが若干溶出する。溶出した金属イオンが高分子膜に侵入するとプロトンの輸送効率を低下させる。これによっても、燃料電池の発電効率が低下する。

【0007】 ステンレス鋼に耐酸性に優れた A u, P t, P d 等の厚膜めっきを施すとき、金属イオンの溶出が抑制される。A u, P t, P d 等のめっき層は、接触抵抗を下げる上でも有効である。しかし、厚膜めっきは、高価な A u, P t, P d 等を多量に消費し、セパレータのコストを上昇させるため、実用的な解決策とはいえない。コスト上昇を抑制するため A u, P t, P d 等のめっき厚みを単に薄くすると、金属イオンの溶出が十分に抑制されず、まためっき層の部分的剥離により接触抵抗が増加する傾向がみられる。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属イオンの溶出抑制や接触抵抗の低下に有効な A u, P t, P d 等

の導電性皮膜を施すことを前提にし、燃料電池雰囲気において優れた耐酸性を呈する皮膜をステンレス鋼との界面に介在させることにより、高価な Au, Pt, Pd 等の導電性皮膜を薄くしても、金属イオンの溶出が抑制され、接触抵抗が低い低温型燃料電池用セパレータを提供することを目的とする。本発明の低温型燃料電池用セパレータは、その目的を達成するため、ステンレス鋼を基材とし、基材表面に Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr 合金から選ばれた耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の上に Au, Pt, Pd から選ばれた導電性皮膜が形成されていることを特徴とする。

【0009】

【作用】ステンレス鋼板は、製造過程で熱間圧延等の熱的加工を受けており、鋼板表面に酸化物層（スケール層）が形成されている。スケール層の直下には、耐酸性に悪影響を及ぼす Cr 欠乏層が生じている。なかでも、焼鈍等の熱処理が施されたステンレス鋼板では、鋼材からスケール層への Cr 拡散が進行しているため Cr 欠乏層の影響が大きくなる。酸化物層はステンレス鋼板製セパレータを積層した状態で接触抵抗に起因したジュール熱を増加させ、変質した表面層は金属イオンの溶出を助長し、何れも燃料電池の発電効率に悪影響を及ぼす。

【0010】接触抵抗の増加及び金属イオンの溶出は、ステンレス鋼表面に Au, Pt, Pd 等の導電性皮膜を施すことにより抑制できる。しかし、Au, Pt, Pd 等の導電性皮膜をステンレス鋼表面に直接設ける場合には、前述したように厚膜の導電性皮膜が必要とされる。そこで、本発明においては、Au, Pt, Pd 等の導電性皮膜の膜厚を薄くしても十分な低接触抵抗及び金属イオン溶出防止効果が確保されるように、ステンレス鋼表面と Au, Pt, Pd 等の導電性皮膜との間に Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr 合金等の耐酸性皮膜を介在させている。

【0011】耐酸性皮膜として使用される Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr 合金は、何れも過酷な腐食雰囲気においても優れた耐酸性を呈し、ステンレス鋼基材を保護するバリア層として有効に作用する。この耐酸性皮膜を介在させるとき、その上に形成される Au, Pt, Pd 等の導電性皮膜を薄くしても金属イオンの溶出がなく、燃料電池用セパレータに要求される低接触抵抗のステンレス鋼板となる。

【0012】

【実施の形態】基材となるステンレス鋼としては、酸化性及び非酸化性雰囲気の酸による腐食に耐えることが必要であり、オーステナイト系、二相系、フェライト系等のステンレス鋼が使用される。オーステナイト系ステンレス鋼としては、14～35重量%の Cr 濃度及び5～60重量%の Ni 濃度をもち、たとえば C: 0.008～0.2重量%, Si: 0.05～5.0重量%, Mn: 0.1～5.0重量%, Ni: 5.0～60重量

%, Cr: 14～35重量%を含む組成をもつものが使用される。二相系ステンレス鋼としては、17～35重量%の Cr 濃度及び2～60重量%の Ni 濃度をもち、たとえば C: 0.008～0.2重量%, Si: 0.05～5.0重量%, Mn: 0.1～5.0重量%, Ni: 2.0～60重量%, Cr: 17～35重量%を含む組成をもつものが使用される。フェライト系ステンレス鋼としては、20～35重量%の Cr 濃度をもち、たとえば、C: 0.001～0.3重量%, Si: 0.02～5.0重量%, Mn: 0.5～5.0重量%, Cr: 20～35重量%を含む組成をもつものが使用される。

【0013】基材の耐酸性を更に高めるため、Mo, Cu, N等の1種又は2種以上を添加しても良い。すなわち、単位面積当りの電流値を上げて出力密度を増加させる燃料電池では、pHが低下することから、より耐酸性に優れたステンレス鋼基材が必要になる。そこで、Mo: 0.2～7重量%, Cu: 0.1～5重量%, N: 0.02～0.5重量%の1種又は2種以上を添加することにより耐酸性を改善する。また、場合によっては、少量の Ti, Nb, Zr 等の添加によっても耐酸性を高めることができる。

【0014】耐酸性皮膜の形成に先立ってステンレス鋼板を前処理し、表面変質層や酸化皮膜を除去することが好ましい。表面変質層や酸化皮膜を除去する前処理としては、代表的なものに酸洗法がある。酸洗条件は鋼種によって適正条件が異なるが、ステンレス鋼の酸洗はスケール直下にある素地の溶解によって進行するため、酸化剤を添加した酸が使用される。酸洗処理液に硝酸とフッ酸との混酸を用いたフッ硝酸酸洗が短時間で処理可能であることから広く採用されており、本発明においても好適である。酸洗処理条件には、たとえば「ステンレス鋼便覧」第3版（ステンレス協会編）第1133頁に記載されている条件が採用される。すなわち、処理液組成はフッ酸1～5%+硝酸5～20%、処理温度は常温から60℃の範囲が適切である。また、酸洗方式としては、浸漬法が簡便で効果的である。ステンレス鋼表面に付着していたスケールやCr欠乏層がフッ硝酸酸洗で除去され、均一で薄い酸化皮膜がステンレス鋼表面に形成される。薄い酸化皮膜の形成により耐酸性が向上し、酸洗前に比較して接触抵抗も小さくなる。

【0015】前処理されたステンレス鋼に、Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr 合金等の耐酸性皮膜がスパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法や熱CVD、プラズマCVD等のCVD法、電気めっき、有機溶媒溶液を用いためっき等により設けられる。たとえば、スパッタリング法では、0.1～10Paの圧力で維持した不活性ガスをグロー放電させることによって生成した正イオンをターゲット（陰極）に衝突させ、ターゲットから弾き飛ばされた原子をステンレス鋼基板上に

堆積させることにより皮膜を形成する。イオンプレーティング法では、数kV以上で加速された電子ビームの照射により蒸着用材料を蒸発させ、蒸発粒子をイオン化することによりステンレス鋼基板と蒸着皮膜との密着性を向上させる。Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜は、特に耐酸性に優れており、燃料電池のセパレータが曝される低pH環境においても十分に耐え得る。そのため、Ta, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜でステンレス鋼板表面を被覆することにより、ステンレス鋼の溶解が防止される。耐酸性確保に有効なTa, Zr, Nb, Ti, Ni-Cr合金等の耐酸性皮膜の膜厚は、ステンレス鋼表面を完全に覆う程度に設定され、0.1μm以上が好ましい。

【0016】耐酸性皮膜を形成した後、スパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法、熱CVD、プラズマCVD等のCVD法、電気めっき等でAu, Pt, Pd等の導電性皮膜が形成される。たとえば、スパッタリングでは、Au, Pt, Pd等のターゲットに対しAr等の希ガスイオンを衝突させ、ターゲットから金属原子を弾き出し、耐酸性材料で被覆したステンレス鋼基板上に堆積させる。スパッタリング条件は、特に貴金属であるという制約はなく、通常の条件が採用される。ただし、Au, Pt, Pd等をターゲットに使用することから、ターゲットからステンレス鋼基板までの距離を可能な限り短くして付着効率を上げることが好ましい。電気めっき法でAuめっきする場合には、たとえばシアン化金カリウム浴が使用される。電気めっき法でPtめっきする場合には、ジニトロジアミン白金塩浴、テトラニトロ白金酸カリウム塩浴等のめっき浴が使用される。ジニトロジアミン白金塩浴は、利用効率が良く好適である。Pdめっきは、Pd地金がAuの1/2~1/3であり、しかもAuに匹敵する電気接触抵抗及び耐食性を呈することから、コスト低減を考慮した場合に有効なめっきである。Au, Pt, Pd等のめっき金属は、導電性が良く、耐酸性にも優れているため、燃料電池のセパレータが曝される低pH環境においても極薄い膜厚で十分な低接触抵抗を維持する。ここで、ステンレス鋼板からの金属イオンの溶出が耐酸性皮膜で防止されているため、導電性皮膜は、専ら接触抵抗を低下させる機能をもっていれば十分である。したがって、ステンレス鋼板にAu, Pt, Pd等の皮膜を直接形成する場合と異なり、導電性皮膜を十分に薄く（具体的には0.1μm以下）でき、高価なAu, Pt, Pd等の消費量を少なくしてコストの上昇が抑えられる。更には、導電性皮膜を島状に形成しても、燃料電池用セパレータに要求される接触抵抗の低下が図られる。

【0017】導電性皮膜は、耐酸性皮膜に連続して形成することが好ましい。たとえば、耐酸性皮膜形成用ターゲット及び導電性皮膜形成用ターゲットをセットしたスパッタリング装置の真空チャンバにステンレス鋼板を装

入し、耐酸性皮膜形成用ターゲットを用いたスパッタリングを所定時間継続した後で、導電性皮膜形成用ターゲットを用いたスパッタリングに切り替えるとき、耐酸性皮膜及び導電性皮膜が連続して形成される。このように、同じ真空チャンバで耐酸性皮膜及び導電性皮膜を形成するとき、真空を破らないで処理できることから工程的、コスト的に有利であることは勿論、耐酸性皮膜の表面に酸化皮膜が生成することが抑えられ、耐酸性皮膜に対する導電性皮膜の密着性が向上する。その結果、加工性にも優れたセパレータ用ステンレス鋼板が得られる。

【0018】

【実施例】ステンレス鋼基材として、SUS316L BA仕上げ材（C:0.02重量%, Si:0.56重量%, Mn:1.7重量%, Ni:12.9重量%, Cr:17.3重量%, Mo:2.4重量%, Cu:0.09重量%）を使用した。ステンレス鋼板を脱脂し、10%HCl水溶液に2秒浸漬する酸洗を施した。次いで、Taをターゲットとして配置した真空チャンバに酸洗後のステンレス鋼板を装入した。流量300sccmでArガスを流し、メインバルブを調節して真空チャンバの雰囲気圧を真空度 6×10^{-3} Paに維持した。次いで、陰極スパッタリングを10分間継続してステンレス鋼表面の酸化膜を除去した後、陽極スパッタリングに切り替えてTa基板を5分間スパッタリングした。その結果、ステンレス鋼板の表面に膜厚1μmのTa皮膜が形成された。Ta皮膜を形成した後、真空チャンバ内のターゲットをAuに切り替え、膜厚0.03μmのAuめっき層をTa皮膜の上に設けた。

【0019】Ta皮膜及びAu皮膜が形成されたステンレス鋼板から試験片を切り出し、耐酸性試験及び接触抵抗試験に供した。比較のため、無垢のステンレス鋼板、Ta皮膜のみを形成したステンレス鋼板及びAu皮膜のみを形成したステンレス鋼板についても同様に試験した。耐酸性試験では、浴温90℃、pH2の硫酸水溶液に168時間浸漬し、浸漬前後の重量変化から試験片の腐食減量を測定した。接触抵抗試験では、試験片に荷重10kg/cm²でカーボン電極材を接触させ、両者間の接触抵抗を測定した。

【0020】表1の調査結果にみられるように、Ta皮膜のある基材（試験番号2, 3）では腐食減量が実質的にゼロであった。他方、無垢のステンレス鋼基材（試験番号1）では金属イオンが溶出しており、金属イオンの溶出はAu皮膜のみを形成した場合（試験番号4）にも検出された。しかし、Ta皮膜のみを設けた基材（試験番号2）では、接触抵抗が高く、燃料電池用セパレータとして多数を重ね合せたときにジュール熱による損失が大きくなることが予想された。これに対して、Ta皮膜及びAu皮膜を形成した場合（試験番号3）には接触抵抗が大幅に下がっており、燃料電池用セパレータとしての要求特性を十分に満足することが判った。しかも、T

a皮膜を介して形成されたAu皮膜はステンレス鋼基材に対する密着性が良好で、穿孔、曲げ加工等によってステンレス鋼板をセパレータ形状に加工してもステンレス鋼基材からTa皮膜及びAu皮膜が剥離しなかった。し

たがって、成形後のセパレータにおいても、表1に示す優れた低接触抵抗及び耐酸性が維持された。

【0021】

表1：皮膜構成が接触抵抗及び腐食減量に及ぼす影響

試験番号	ステンレス鋼基材	Ta皮膜 μm	Au皮膜 μm	接触抵抗 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	腐食減量 g/m^2
1	SUS316L	—	—	136	0.119
2		1	—	256	0
3		1	0.03	3.06	0
4		—	0.03	3.01	0.020

腐食減量は、pH2の希硫酸溶液に168時間浸漬した後の値です。

【0022】

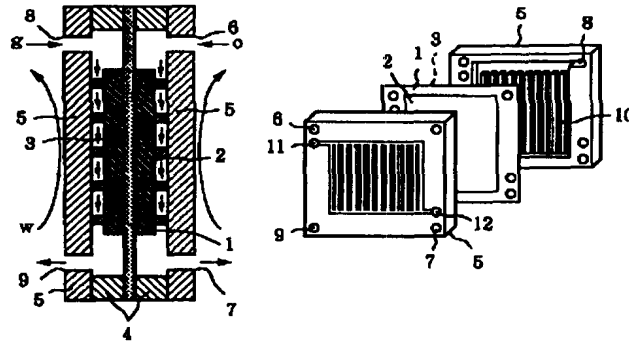
【発明の効果】以上に説明したように、本発明のセパレータは、基材として使用するステンレス鋼板に耐酸性皮膜を介して導電性皮膜を形成しているため、燃料電池の強酸性雰囲気中に曝された場合でも金属イオンの溶出がなく、ジュール発熱による損失の原因である接触抵抗を十分低い値に抑えている。そのため、多数のセルを積層した構造をもつ低温型燃料電池用のセパレータとして使用

するとき、強酸性雰囲気においても腐食が少ない優れた耐久性を示すと共に、多数のセルを積層したときに発生しがちな熱損失やプロトンの輸送効率低下を抑制し、発電効率の高い燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】 従来の固体高分子膜を電解質として使用した燃料電池の内部構造を説明する断面図(a)及び分解斜視図(b)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 守田 芳和
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 斎藤 実
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 高橋 剛
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者 八神 裕一
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 CC03 CC08 EE02
EE08 EE12